

#2 | PRIORITY  
paper  
7-6-01  
R. Stokes

PATENTS

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

**Applicant:** YASUAKI TSUCHIYA, et al.

**Docket:** 14162

**Serial No:** Unassigned

**Dated:** December 15, 2000

**Filed:** Herewith



**For:** PROCESS FOR FORMING A METAL INTERCONNECT


Assistant Commissioner for Patents  
United States Patent and Trademark Office  
Washington, D.C. 20231

**CLAIM OF PRIORITY**

Sir:

Applicant in the above-identified application hereby claims the right of priority in connection with Title 35 U.S.C. § 119 and in support thereof, herewith submits a certified copy of Japanese Patent Application No. 11-374487 (374487/1999), filed on December 28, 1999.

Respectfully submitted,

  
Paul J. Esatto, Jr.  
Registration No. 30,749

Scully, Scott, Murphy & Presser  
400 Garden City Plaza  
Garden City, New York 11530  
(516) 742-4343

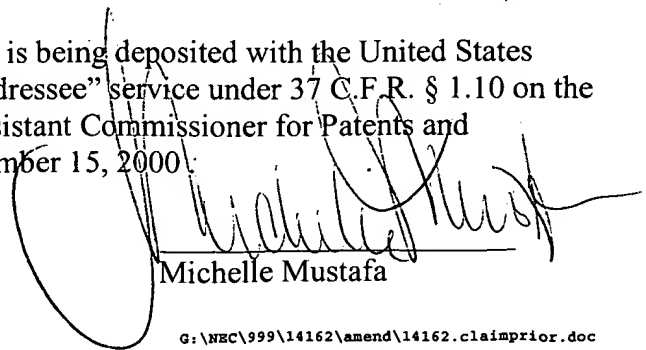
**CERTIFICATE OF MAILING BY "EXPRESS MAIL"**

**"Express Mail" Mailing Label Number: EL-748-591-408-US**

**Date of Deposit: December 15, 2000.**

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 C.F.R. § 1.10 on the date indicated above and is addressed to the Assistant Commissioner for Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231 on December 15, 2000.

**Dated:** December 15, 2000

  
Michelle Mustafa

NEC00P337

②

若

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月28日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第374487号

出 願 人

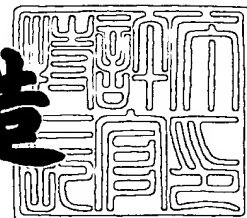
Applicant(s):

日本電気株式会社

2000年10月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3085798

【書類名】 特許願  
【整理番号】 74112120  
【提出日】 平成11年12月28日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/00  
C09K 3/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 土屋 泰章

【発明者】

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

【氏名】 和氣 智子

【特許出願人】

【識別番号】 000004237

【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 089681

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属配線形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に配線用金属膜を形成する工程と、この基板表面を化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法において、

前記研磨工程は、配線用金属膜が前記凹部以外の表面上に部分的に残るように研磨する第 1 の研磨工程と、バリア金属に対する配線用金属の研磨速度比が 1 以上 3 以下となる研磨用スラリーを用いて前記凹部以外の絶縁膜表面がほぼ完全に露出するまで研磨する第 2 の研磨工程を有することを特徴とする金属配線形成方法。

【請求項 2】 第 1 の研磨工程では、配線用金属膜が、凹部を除く基板表面の 5 % 以上 3 0 % 以下の面積分残るように研磨する請求項 1 記載の金属配線形成方法。

【請求項 3】 第 1 の研磨工程では、研磨材、酸化剤、有機酸および下記一般式 (1) で示されるアルカノールアミンを含有する研磨用スラリーを用いて研磨を行う請求項 1 又は 2 記載の金属配線形成方法。



(式中、 $\text{R}^1$  は水素原子または炭素数 1 以上 5 以下のアルキル基であり、 $\text{R}^2$  は炭素数 1 以上 5 以下のアルキレン基であり、 $m$  は 0 以上 2 以下の整数であり、 $n$  は 1 以上 3 以下の自然数であり、 $m + n = 3$  を満たす。)

【請求項 4】 基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に配線用金属膜を形成する工程と、この基板表面を化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法において、

前記研磨工程は、研磨材、酸化剤、有機酸および上記一般式 (1) で示されるアルカノールアミンを含有する研磨用スラリーを用い、前記凹部以外の表面上に配線用金属膜が残らないように且つバリア金属膜が完全に研磨除去されないよう

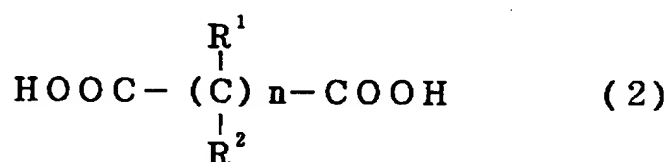
に研磨する第 1 の研磨工程と、バリア金属に対する配線用金属の研磨速度比が 1 以下となる研磨用スラリーを用いて前記凹部以外の絶縁膜表面がほぼ完全に露出するまで研磨する第 2 の研磨工程を有することを特徴とする金属配線形成方法。

【請求項 5】 前記アルカノールアミンとして、エタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンからなる群より選ばれる 1 種以上を含有する研磨用スラリーを用いる請求項 3 又は 4 記載の金属配線形成方法。

【請求項 6】 第 2 の研磨工程では、バリア金属に対する絶縁膜の研磨速度比が 0.01 以上 0.5 以下となる研磨用スラリーを用いる請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の金属配線形成方法。

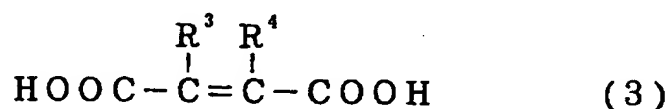
【請求項 7】 第 2 の研磨工程では、シリカ研磨材と下記一般式 (2) 又は (3) で示されるカルボン酸を含有する研磨用スラリーを用いて研磨を行う請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の金属配線形成方法。

【化 1】



(n は 0, 1, 2, 3 のいずれかを示し、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は結合する炭素原子毎にそれぞれ独立に水素原子、 $-\text{OH}$  又は  $-\text{COOH}$  を示す。)

【化 2】



( $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  はそれぞれ独立に水素原子又は  $-\text{OH}$  を示す。)

【請求項 8】 前記カルボン酸として、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、及びマレイン酸からなる群より選ばれた 1 種以上を含有する研磨用スラリーを用いて研磨を行う請求項 7 記載の金属配線形成方法。

【請求項 9】 第 2 の研磨工程では、シリカ研磨材と無機塩とを含有する研磨用スラリーを用いて研磨を行う請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の金属配線形成方法。

【請求項 10】 前記無機塩として、水素酸塩、オキソ酸塩、ペルオキソ酸塩、及びハロゲンのオキソ酸塩からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する研磨用スラリーを用いて研磨を行う請求項 9 記載の金属配線形成方法。

【請求項 11】 基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に配線用金属膜を形成する工程と、この基板表面を、シリカ研磨材と上記一般式 (2) 又は (3) で示されるカルボン酸を含有する研磨用スラリーを用いて化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法。

【請求項 12】 前記カルボン酸として、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、及びマレイン酸からなる群より選ばれた 1 種以上を含有する研磨用スラリーを用いて研磨を行う請求項 11 記載の金属配線形成方法。

【請求項 13】 基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に配線用金属膜を形成する工程と、この基板表面を、シリカ研磨材と、無機塩とを含有する研磨用スラリーを用いて化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法。

【請求項 14】 前記無機塩として、水素酸塩、オキソ酸塩、ペルオキソ酸塩、及びハロゲンのオキソ酸塩からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する研磨用スラリーを用いて研磨を行う請求項 13 記載の金属配線形成方法。

【請求項 15】 前記研磨用スラリーが酸化剤を含有する請求項 7 ～ 14 のいずれか 1 項に記載の金属配線形成方法。

【請求項 16】 前記研磨用スラリーが酸化防止剤を含有する請求項 15 記載の金属配線形成方法。

【請求項 17】 前記研磨用スラリーが酸化防止剤としてベンゾトリアゾール又はその誘導体を含有する請求項 16 記載の金属配線形成方法。

【請求項 1 8】 前記バリア金属膜がタンタル系金属膜である請求項 1 ～ 1 7 のいずれか 1 項に記載の金属配線形成方法。

【請求項 1 9】 前記配線用金属膜が銅又は銅合金膜である請求項 1 ～ 1 8 のいずれか 1 項に記載の金属配線形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、半導体装置の製造において好適な、化学的機械的研磨法を用いた埋め込み金属配線の形成方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

従来、埋め込み配線を形成する方法としては、基板上に形成された絶縁膜に溝や接続孔等の凹部を形成し、この絶縁膜上にバリア金属膜を形成した後、凹部を埋め込むように全面に導電性金属膜を形成し、この表面を化学的機械的研磨法（以下「CMP」という）により研磨を行う方法が採られている。以下、銅の埋め込み配線を形成する場合を例に説明する。

【 0 0 0 3 】

近年、微細化・高密度化が加速する U L S I 等の半導体集積回路の形成において、銅は、エレクトロマイグレーション耐性に優れ且つ低抵抗であるため、非常に有用な電氣的接続材料として着目されている。

【 0 0 0 4 】

現在、銅を用いた配線の形成は、ドライエッチングによるパターニングが困難である等の問題から、上記のような CMP を用いた埋め込み配線形成法が採られている。すなわち、絶縁膜に溝や接続孔等の凹部を形成し、バリア金属膜を形成した後にその凹部を埋め込むようにメッキ法により銅膜を全面に積層し、その後、CMP によって凹部以外の絶縁膜表面が完全に露出するまで研磨して表面を平坦化し、凹部に銅が埋め込まれた埋め込み銅配線やビアプラグ、コンタクトプラグ等の電氣的接続部を形成している。

【 0 0 0 5 】



以下、図 1 を用いて、埋め込み銅配線を形成する方法について説明する。

【0006】

まず、図 1 (a) に示すように、シリコン基板 1 上にシリコン窒化膜 2 及びシリコン酸化膜 3 をこの順で形成し、次いでシリコン酸化膜 3 に、配線パターン形状を有しシリコン窒化膜 2 に達する凹部を形成する。

【0007】

次に、図 1 (b) に示すように、バリア金属膜 4 をスパッタリング法により形成する。次いで、この上に、メッキ法により銅膜 5 を凹部が埋め込まれるように形成する。

【0008】

その後、図 1 (c) に示すように、CMP により銅膜 5 を研磨して基板表面を平坦化する。続いて、図 1 (d) に示すように、シリコン酸化膜 3 上の金属が完全に除去されるまで CMP による研磨を継続する。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

このような埋め込み金属配線の形成においては、配線用金属の絶縁膜中への拡散防止等のために下地膜としてバリア金属膜が形成される。しかし、バリア金属膜材料として Ta や TaN 等のタンタル系金属のような化学的に非常に安定な金属を用いた場合、従来の研磨用スラリーを用いた CMP では、バリア金属膜の研磨速度が配線用金属膜の研磨速度に対して小さく、すなわち配線用金属膜とバリア金属膜間の研磨速度差が大きく、ディッシングやエロージョンが発生する。

【0010】

ディッシングとは、図 2 に示すように、凹部内の配線用金属が過剰に研磨されてしまい、基板上の絶縁膜平面に対して凹部内の配線用金属膜の中央部が窪んだ状態になることをいう。従来の研磨用スラリーを用いた CMP では、バリア金属膜の研磨速度が小さいため、絶縁膜（シリコン酸化膜 3）上のバリア金属膜 4 を完全に除去するためには研磨時間を十分にとらなければならない。しかし、バリア金属膜 4 の研磨速度に対して配線用金属膜（銅膜 5）の研磨速度が大きいため、配線用金属膜（銅膜 5）が過剰に研磨されてしまい、その結果、このようなデ

ディッシングが生じる。

【0011】

一方、エロージョンとは、図1(d)に示すように、配線密集領域の研磨が、配線孤立領域などの配線密度の低い領域に比べて過剰に研磨が進行し、配線密集領域の表面が他の領域より窪んでしまう状態をいう。配線用金属膜(銅膜5)の埋め込み部が多く存在する配線密集領域と配線用金属膜(銅膜5)の埋め込み部があまり存在しない配線孤立領域とが無配線領域などによりウェハ内で大きく隔てられている場合、バリア金属膜4や絶縁膜(シリコン酸化膜3)より配線用金属膜(銅膜5)の研磨がより速く進行すると、配線密集領域では、配線孤立領域に比べてバリア金属膜4や絶縁膜(シリコン酸化膜3)に加わる研磨パッド圧力が相対的に高くなる。その結果、バリア金属膜4露出後のCMP工程(図1(c)以降の工程)では、配線密集領域と配線孤立領域とでは研磨速度が異なるようになり、配線密集領域の絶縁膜が過剰に研磨され、エロージョンが発生する。

【0012】

上述のように半導体装置の埋め込み配線の形成工程において、ディッシングが発生すると、配線抵抗や接続抵抗が増加したり、また、エレクトロマイグレーションが起きやすくなるため素子の信頼性が低下する。また、エロージョンが発生すると、基板表面の平坦性が悪化し、多層構造においてはより一層顕著となるため、配線抵抗の増大やバラツキが発生する等の問題が起きる。

【0013】

特開平8-83780号公報には、研磨用スラリーにベンゾトリアゾールあるいはその誘導体を含ませ、銅の表面に保護膜を形成することによって、CMP工程におけるディッシングを防止することが記載されている。また、特開平11-238709号公報にも同様にトリアゾール化合物によるディッシング防止効果について記載がある。しかしながら、この方法は、銅膜の研磨速度を低下させることによってディッシングを抑制するものであり、銅膜とバリア金属膜間の研磨速度の差は小さくなるものの、銅膜の研磨時間が長くなり、スループットが低下する。また、エロージョンについては何ら記載がない。

【0014】

また、特開平 1 0 - 4 4 0 4 7 号公報には、その実施例の欄において、アルミナ研磨材、過硫酸アンモニウム（酸化剤）、及び特定のカルボン酸を含有する研磨用スラリーを用いて CMP を行くと、配線用のアルミニウム層とシリコン酸化物との研磨速度の差が大きくなるとともに、バリア金属膜用のチタン膜の除去速度を高められることが記載されている。しかしながら、この実施例の方法では、バリア金属膜としてタンタル系金属のような化学的に非常に安定な金属を用いた場合については、前記のディッシングやエロージョンの問題を解決することはできなかった。

## 【 0 0 1 5 】

特開平 1 0 - 4 6 1 4 0 号公報には、特定のカルボン酸、酸化剤及び水を含有し、アルカリにより pH が 5 ～ 9 に調整されてなることを特徴とする化学的機械研磨用組成物が記載されている。その実施例としては、カルボン酸としてリンゴ酸、クエン酸、酒石酸又はシュウ酸、研磨材として酸化アルミニウムを含む研磨用組成物（実施例 1 ～ 4、7、8、11）、カルボン酸としてリンゴ酸、研磨材として酸化シリコンを含む研磨用組成物（実施例 12）が例示されている。しかしながら、この公報には、クエン酸等のカルボン酸の添加効果としては、研磨速度の向上と腐食痕に伴うディッシングの発生防止について記載されているだけであり、バリア金属膜の研磨やエロージョンについては何ら記載がない。

## 【 0 0 1 6 】

また、特開平 1 0 - 1 6 3 1 4 1 号公報には、研磨材および水を含んでなる銅膜の研磨用組成物であって、さらにこの組成物中に溶存している鉄（III）化合物を含んでなることを特徴とする銅膜の研磨用組成物が開示されており、その実施例として、研磨剤にコロイダルシリカを用い、鉄（III）化合物にクエン酸鉄（III）や、クエン酸アンモニウム鉄（III）、シュウ酸アンモニウム鉄（III）を用いることによって、銅膜の研磨速度が向上し、且つディッシングやスクラッチ等の表面欠陥の発生が抑えられることが記載されている。しかしながら、この公報においてもタンタル系金属のような化学的に非常に安定な金属からなるバリア金属膜の研磨や、エロージョンについては何ら記載されていない。

## 【 0 0 1 7 】

また、特開平 1 1 - 2 1 5 4 6 号公報には、尿素、研磨材、酸化剤、膜生成剤および錯生成剤を含む化学的・機械的研磨用スラリーが開示されており、その実施例として、研磨剤にアルミナ、酸化剤に過酸化水素、膜生成剤にベンゾトリアゾール、錯生成剤に酒石酸またはシュウ酸アンモニウムを用いて調製した pH 7.5 のスラリーによって、Cu、Ta 及び P T E O S を研磨した例が記載されている。しかしながら、この公報には、酒石酸やシュウ酸アンモニウム等の錯生成剤の添加効果として、ベンゾトリアゾール等の膜生成剤により形成された不動態層を攪乱すること、及び、酸化層の深さを制限すること、が記載されているだけである。バリア金属として Ta や Ta N は例示されているものの、タンタル系金属のような化学的に非常に安定な金属からなるバリア金属膜に対する研磨作用や、エロージョンについては何ら記載されていない。

## 【0018】

そこで本発明の目的は、ディッシングやエロージョンの発生を抑え、配線抵抗のバラツキが小さく、信頼性が高い埋め込み配線の形成を可能とする金属配線形成方法を提供することである。

## 【0019】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に配線用金属膜を形成する工程と、この基板表面を化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法において、

前記研磨工程は、配線用金属膜が前記凹部以外の表面上に部分的に残るように研磨する第 1 の研磨工程と、バリア金属に対する配線用金属の研磨速度比が 1 以上 3 以下となる研磨用スラリーを用いて前記凹部以外の絶縁膜表面がほぼ完全に露出するまで研磨する第 2 の研磨工程を有することを特徴とする金属配線形成方法に関する。

## 【0020】

また本発明は、第 1 の研磨工程では、研磨材、酸化剤、有機酸および下記一般式 (1) で示されるアルカノールアミンを含有する研磨用スラリーを用いて研磨

を行う上記本発明の金属配線形成方法に関する。

【0021】



(式中、 $\text{R}^1$ は水素原子または炭素数1以上5以下のアルキル基であり、 $\text{R}^2$ は炭素数1以上5以下のアルキレン基であり、 $m$ は0以上2以下の整数であり、 $n$ は1以上3以下の自然数であり、 $m+n=3$ を満たす。)

【0022】

また本発明は、基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に配線用金属膜を形成する工程と、この基板表面を化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法において、

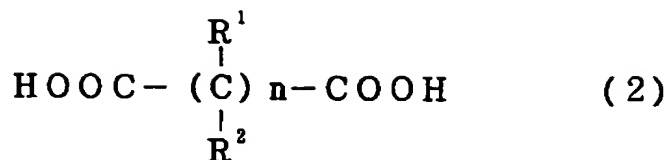
前記研磨工程は、研磨材、酸化剤、有機酸および上記一般式(1)で示されるアルカノールアミンを含有する研磨用スラリーを用い、前記凹部以外の表面上に配線用金属膜が残らないように且つバリア金属膜が完全に研磨除去されないように研磨する第1の研磨工程と、バリア金属に対する配線用金属の研磨速度比が1以下となる研磨用スラリーを用いて前記凹部以外の絶縁膜表面がほぼ完全に露出するまで研磨する第2の研磨工程を有することを特徴とする金属配線形成方法に関する。

【0023】

また本発明は、基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に配線用金属膜を形成する工程と、この基板表面を、シリカ研磨材と下記一般式(2)又は(3)で示されるカルボン酸を含有する研磨用スラリーを用いて化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法に関する。

【0024】

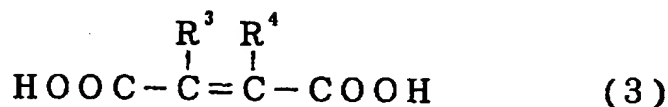
【化 3】



(n は 0, 1, 2, 3 のいずれかを示し、 $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  は結合する炭素原子毎にそれぞれ独立に水素原子、 $-\text{OH}$  又は  $-\text{COOH}$  を示す。)

【0 0 2 5】

【化 4】



( $\text{R}^3$  及び  $\text{R}^4$  はそれぞれ独立に水素原子又は  $-\text{OH}$  を示す。)

【0 0 2 6】

また本発明は、基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に配線用金属膜を形成する工程と、この基板表面を、シリカ研磨材と無機塩とを含有する研磨用スラリーを用いて化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法に関する。

【0 0 2 7】

なお、本発明において「凹部」とは、埋め込み配線を形成するための溝や、コンタクトホールやスルーホール等の接続孔をいう。また、「基板上に形成された絶縁膜」は、下層配線層上に形成された層間絶縁膜を含む。

【0 0 2 8】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0 0 2 9】

本発明の金属配線形成方法において、第 1 の研磨工程と第 2 の研磨工程を有す

るCMP工程は以下の2通りの方法がある。まず、第1の研磨方法について説明する。

#### 【0030】

第1の研磨方法は、配線用金属膜が凹部以外の表面上に部分的に残るように研磨する第1の研磨工程と、バリア金属に対する配線用金属の研磨速度比が1以上3以下となる研磨用スラリーを用いて凹部以外の絶縁膜表面がほぼ完全に露出するまで研磨する第2の研磨工程を有する方法である。

#### 【0031】

一般に、配線パターンの疎密差が大きい場合、前述のように、配線孤立領域付近や無配線領域などの配線密度の低い領域（低密度配線領域）に比較して配線密集領域における研磨が速く進行する。そのため、低密度配線領域に比較して配線密集領域の配線間の絶縁膜が凹部内の金属とともに過剰に研磨され、エロージョンが発生する。そこで、第1の研磨工程において、図3（a）に示すように、絶縁膜24に形成された凹部以外の表面上に配線用金属膜25が部分的に残るようにCMPを行うと、低密度配線領域に配線用金属膜25が部分的に残るとともに、配線密集領域の配線間の絶縁膜23が研磨される前に研磨を停止することができる。

#### 【0032】

この第1の研磨工程において、配線用金属膜25は、凹部を除く基板表面の5%以上の面積分残すことが好ましく、また好ましくは30%以下、より好ましくは10%以下の面積分残すことが好ましい。第1の研磨工程において基板上の配線用金属膜25の面積は、例えば次のようにして測定することができる。

#### 【0033】

研磨面の最も研磨速度が遅くなる領域内で且つ最もパターン密度が小さい領域が露出した時点を研磨操作の最終点とし、この最終点とバリア金属膜が露出し始めた時点の間において、予め、光学顕微鏡により数点の研磨時間での各研磨面を観察し、画像処理を行って、研磨時間と残った配線用金属膜の面積率との関係を求めておく。そして、実際の配線形成時の研磨において、バリア金属膜が露出した時点から、残す配線用金属膜の所定の面積に相当する時間分だけ研磨を継続す

ることにより、ほぼ所定の面積分の配線用金属膜を残すことができる。なお、バリア金属膜が露出し始める時点は回転トルクの検出により容易に判定できる。また、研磨操作の上記最終点は、凹部以外の絶縁膜が完全に露出する時点に相当する。

#### 【0034】

以上のようにして第1の研磨工程を行った後、第2の研磨工程として、バリア金属に対する配線用金属の研磨速度比を1以上3以下にできる研磨用スラリーを用いて凹部以外の絶縁膜表面が完全に露出するまで研磨する。研磨用スラリーの研磨速度比（配線用金属／バリア金属）が1未満であると、すなわちバリア金属膜の研磨速度より配線用金属膜の研磨速度が小さいと、部分的に残した配線用金属膜を完全に研磨除去することが困難となり、研磨残りによる配線間の短絡が生じたり、これを防ぐために研磨時間を長くする必要が生じてスループットが低下したり、研磨時間を長くすることにより既に一次研磨によりバリア金属や絶縁膜が露出していた領域を過剰に研磨してしまう（エロージョン）等の問題が生じる。一方、研磨用スラリーの研磨速度比（配線用金属／バリア金属）が3を超えて大きいと、すなわちバリア金属膜の研磨速度より配線用金属膜の研磨速度が著しく大きいと、凹部内の配線用金属が過剰に研磨されてディッシングが生じやすくなる上、バリア金属の研磨速度が小さいため絶縁膜上にバリア金属が残りやすく配線間の短絡が生じたり、これを防ぐために研磨時間を長くするとスループットが低下したり、ディッシングをさらに進行させる等の問題が生じる。よって、第2の研磨工程において、研磨速度比（配線用金属／バリア金属）が1以上3以下となる研磨用スラリーを用いてCMPを行えば、高いスループットで、凹部以外の絶縁膜上に金属を残すことなく、しかもディッシングが抑えられ、さらに第1及び第2の研磨工程を通して、エロージョンが抑制された埋め込み配線を形成することができる。第2の研磨工程に用いる研磨用スラリーのより好ましい研磨速度比（配線用金属／バリア金属）は1.5以上2.5以下である。

#### 【0035】

次に、本発明の金属配線形成方法におけるCMP工程の第2の研磨方法について説明する。



## 【 0 0 3 6 】

この第 2 の研磨方法は、研磨材、酸化剤、有機酸および上記一般式 (1) で示されるアルカノールアミンを含有する研磨用スラリーを用い、絶縁膜に形成された凹部以外の表面上に配線用金属膜が残らないように且つバリア金属膜が完全に研磨除去されないように研磨する第 1 の研磨工程と、バリア金属に対する配線用金属の研磨速度比が 1 以下となる研磨用スラリーを用いて前記凹部以外の絶縁膜表面がほぼ完全に露出するまで研磨する第 2 の研磨工程を有する方法である。

## 【 0 0 3 7 】

第 2 の研磨方法において、その第 1 の研磨工程では、絶縁膜に形成された凹部以外の表面上に配線用金属膜が残らないように且つバリア金属膜が完全に研磨除去されないように CMP を行うが、そのためには、研磨材、酸化剤、有機酸および一般式 (1) で示されるアルカノールアミンを含有する研磨用スラリー（以下「アルカノールアミン含有スラリー」という）を用いて研磨することが必要である。このアルカノールアミン含有スラリーを用いれば、バリア金属膜 4 を、図 3 (b) に示すように配線用金属膜の研磨における実質的な停止膜とすることができ、エロージョンを防止することができる。この第 1 の研磨工程においては、凹部内の配線用金属の過度の研磨（ディッシング）を抑制する点から、できるだけ凹部以外の絶縁膜上にバリア金属膜が残るように、すなわち絶縁膜が露出しない時点で研磨を停止することが好ましい。

## 【 0 0 3 8 】

続く第 2 の研磨工程では、上記のアルカノールアミン含有スラリーに代えて、バリア金属に対する配線用金属の研磨速度比が 1 以下となる、すなわち配線用金属膜よりバリア金属膜の研磨速度を大きくできる研磨用スラリーに切替えて CMP を行う。これにより、ディッシングが抑制されるだけでなく、エロージョンが抑制された埋め込み配線を形成することができる。エロージョンは、前述のように、配線密集領域において、凹部に埋め込まれた配線用金属の研磨速度がバリア金属膜や絶縁膜に対して比較的大きいことに起因して発生する。第 2 の研磨方法の第 2 の研磨工程では、第 1 の研磨工程において残したバリア金属膜より配線用金属膜の研磨速度が遅いため、エロージョンは起きにくくなる。

## 【0039】

第1の研磨工程に用いられる研磨用スラリーは、バリア金属膜が削れ過ぎず且つ均一に配線用金属膜を研磨する等の点から、バリア金属膜に対する配線用金属膜の研磨速度比（配線用金属／バリア金属）が好ましくは30以上、より好ましくは50以上、さらに好ましくは100以上に制御できるものが望ましい。

## 【0040】

なお、第2の研磨方法に用いられるアルカノールアミン含有スラリーは、上記のように配線用金属膜の研磨においてバリア金属膜の研磨ストッパーとしての機能を増大させ、エロージョンの発生を防止できるため、前述の第1の研磨方法における第1の研磨工程でも好適な研磨用スラリーとして使用できる。

## 【0041】

また、第1および第2の研磨方法において、第1の研磨工程に用いられる研磨用スラリーは、配線用金属膜の研磨速度が、研磨効率等の点から好ましくは300nm/分以上、より好ましくは400nm/分以上、研磨精度やディッシング防止等の点から好ましくは1500nm以下、より好ましくは1000nm/分以下に制御できるものが好ましい。

## 【0042】

一般式(1)で示されるアルカノールアミンとしては、メタノールアミン、ジメタノールアミン、トリメタノールアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、プロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、ブタノールアミン、ジブタノールアミン、トリブタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-プロピルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミンなどが例示できる。これらのアルカノールアミンのうち、水系媒体への溶解度が高く、バリア金属膜の研磨速度低下の効果が高いなどの理由により、エタノールアミン、ジエタノールアミン及びトリエタノールアミンが好ましく、トリエタノールアミンがより好ましい。

## 【0043】

上記特定のアルカノールアミンの含有量は、バリア金属膜の研磨を抑制する点

から、研磨用スラリー全体に対して 0. 0 1 質量%以上が好ましく、0. 2 質量%以上がより好ましく、0. 5 質量%以上が更に好ましい。また、研磨用スラリーの pH が高くなりすぎることを抑制する点から、1 0 質量%以下が好ましく、5 質量%以下がより好ましく、2 質量%以下が更に好ましい。

## 【0 0 4 4】

研磨用スラリーに含有されるアルカノールアミンは、バリア金属膜の研磨表面と研磨砥粒との間に介在し、研磨表面の潤滑性を向上させるものと考えられる。このため、アルカノールアミン含有スラリーを用いれば、研磨表面での研磨砥粒の滑りが大きくなり、研磨砥粒による機械的研磨の効果が低下するものと考えられる。タンタル系金属等の化学的に安定な金属からなるバリア金属膜の場合、タンタル系金属膜の CMP は化学的研磨の寄与が小さく機械的研磨が支配的である。よって、アルカノールアミン含有スラリーによれば、バリア金属膜の機械的研磨が抑制され、すなわちバリア金属膜の研磨速度が低下する。一方、配線用金属膜の CMP においては、酸化剤による化学的研磨の寄与が大きいため配線用金属膜の研磨速度が低下しすぎることはない。結果、アルカノールアミン含有スラリーによれば、バリア金属膜の研磨速度を低下させるとともに、バリア金属膜と配線用金属膜の研磨速度差を大きくすることができ、そのため、配線用金属膜の研磨において、バリア金属膜は停止膜（研磨ストッパー）としての機能が增大する。

## 【0 0 4 5】

次に、第 1 及び第 2 の研磨方法の第 2 の研磨工程に好適な研磨用スラリーについて説明する。

## 【0 0 4 6】

本発明の金属配線形成方法において、第 2 の研磨工程に用いる研磨用スラリーは、第 1 の研磨方法では研磨速度比（配線用金属／バリア金属）が 1 以上 3 以下、第 2 の研磨方法では 1 以下に制御できるものを用いる。また、第 2 の研磨工程に用いる研磨用スラリーは、第 1 及び第 2 の研磨方法のいずれにおいても、バリア金属に対する絶縁膜の研磨速度比が 0. 0 1 以上 0. 5 以下に制御できるものであることが好ましい。

## 【 0 0 4 7 】

バリア金属膜にタンタル系金属のような化学的に安定な金属（例えば酸化されにくい金属）を用いた場合、研磨速度比（配線用金属／バリア金属）を 3 以下あるいは 1 以下にするためには、従来、酸化剤の量を減らしたり酸化防止剤を添加する等して化学的研磨作用を低下させ、配線用金属の研磨速度を低下させるしかなかった。このような方法では、バリア金属膜の研磨速度は低いままであり、研磨残りが発生しやく配線間の短絡が起きたり、これを防ぐために研磨時間を長くするとスループットが低下したり、また機械研磨作用を強めすぎると研磨面にスクラッチが発生したりエロージョンが発生する等の問題が起きる。そこで、本発明の金属配線形成方法における研磨工程では、バリア金属膜の研磨速度を上げることで所望の研磨速度比（配線用金属／バリア金属）に制御可能な研磨用スラリーを用いる。

## 【 0 0 4 8 】

このような研磨用スラリーとしては 2 つのタイプがあり、まず、第 1 のスラリーについて説明する。

## 【 0 0 4 9 】

第 1 のスラリーは、シリカ研磨材と、上記（2）式又は（3）式で示されるカルボン酸（以下「多価カルボン酸」という）と、水を含む。また、バリア金属膜上に形成された配線用金属膜の研磨を促進するためには、酸化剤を含有させることが好ましい。

## 【 0 0 5 0 】

シリカ研磨材としては、ヒュームドシリカやコロイダルシリカ等の二酸化ケイ素からなる砥粒を用いることができる。シリカ研磨材は、種々の公知の方法で製造されるが、例えば、四塩化ケイ素を酸素と水素の火炎中で気相合成したヒュームドシリカや、金属アルコキシドを液相で加水分解し焼成したシリカを挙げることができる。半導体装置の製造においては、これら二酸化ケイ素からなる砥粒のうち、低価格であり、不純物として Na 含有量が小さい等の点でヒュームドシリカが好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

シリカ研磨材の平均粒径は、光散乱回折法により測定した平均粒径で5 nm以上が好ましく、50 nm以上がより好ましく、また500 nm以下が好ましく、300 nm以下がより好ましい。粒径分布は、最大粒径( $d_{100}$ )で3  $\mu$ m以下が好ましく、1  $\mu$ m以下がより好ましい。また、比表面積は、B. E. T. 法により測定した比表面積で5 m<sup>2</sup>/g以上が好ましく、20 m<sup>2</sup>/g以上がより好ましく、また1000 m<sup>2</sup>/g以下が好ましく、500 m<sup>2</sup>/g以下がより好ましい。

## 【0052】

シリカ研磨材の研磨用スラリー中の含有量は、スラリー組成物全量に対して0.1～50質量%の範囲で研磨能率や研磨精度等を考慮して適宜設定される。好ましくは1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、3質量%以上がさらに好ましい。上限としては、30質量%以下が好ましく、10質量%以下が好ましく、8質量%以下がさらに好ましい。

## 【0053】

第1のスラリーに用いられる多価カルボン酸としては、1分子中に2以上のカルボキシル基を有するカルボン酸であり、例えば、シュウ酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、グルタル酸、クエン酸、及びマレイン酸、又はこれらの塩、或いはこれらの2種以上からなる混合物を用いることができる。

## 【0054】

上記多価カルボン酸の含有量は、タンタル系金属膜の研磨速度向上の点から、スラリー組成物全量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。研磨用スラリーのチクソトロピック性の発生を抑える点から、1質量%以下が好ましく、0.8質量%以下がより好ましい。

## 【0055】

第1のスラリーは、研磨材としてシリカ砥粒と、上記多価カルボン酸を含むことによって、研磨面の傷の発生を抑えながら、タンタル系金属膜の研磨速度を大幅に向上させることが可能となる。これにより、タンタル系金属膜の研磨速度を向上させることによってバリア金属膜と配線用金属膜間の研磨速度差を小さくできるため、スループットを低下させることなく、ディッシングやエロージョンの

発生を抑えることができ、良好な埋め込み配線を形成することができる。

【 0 0 5 6 】

上記の多価カルボン酸は、水中に分散するシリカ粒子に対して凝集（フロキュレーション）作用を有し、このカルボン酸により凝集した凝集シリカ粒子によってメカニカル作用が増大し、その結果、バリア金属膜の良好な研磨が行われるものと考えられる。また、この凝集は適度に弱く、比較的柔らかな凝集粒子が形成されるため、研磨面での傷の発生を抑えながら、バリア金属膜の研磨速度を向上させることができるものと思われる。

【 0 0 5 7 】

次に第 2 のスラリーについて説明する。

【 0 0 5 8 】

第 2 のスラリーは、シリカ研磨材と無機塩と水を含む。

【 0 0 5 9 】

この無機塩としては、水素酸塩、オキソ酸塩、ペルオキソ酸塩、及びハロゲンのオキソ酸塩から選ばれる 1 種以上の塩を用いることができる。

【 0 0 6 0 】

水素酸の塩としては、フッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫化水素、シアン化水素酸、アジ化水素酸、塩化金酸、塩化白金酸などの塩を例示することができる。

【 0 0 6 1 】

オキソ酸の塩としては硫酸、硝酸、リン酸、炭酸、ホウ酸、ウラン酸、クロム酸、タングステン酸、チタン酸、モリブデン酸などの塩を挙げることができる。

【 0 0 6 2 】

ペルオキソ酸の塩としてはペルオキソー硫酸、ペルオキソ二硫酸、ペルオキソ硝酸、ペルオキソーリン酸、ペルオキソ二リン酸、ペルオキソー炭酸、ペルオキソ二炭酸、ペルオキソホウ酸、ペルオキソウラン酸、ペルオキソクロム酸、ペルオキソタングステン酸、ペルオキソチタン酸、ペルオキソモリブデン酸などの塩を挙げることができる。

【 0 0 6 3 】

ハロゲンのオキソ酸の塩としては過塩素酸、過臭素酸、過ヨウ素酸などの塩を挙げることができる。

## 【0064】

また、ペルオキソ酸およびハロゲンのオキソ酸の塩は酸化剤として作用し、配線用金属膜の研磨速度を化学的に向上するため好ましい。すなわち、半導体装置の製造に使用される研磨用スラリーに添加される酸化剤の代替や補助として使用することができる。

## 【0065】

また、無機塩としては、アンモニウムイオンを含む塩、アルカリ金属イオンを含む塩、アルカリ土類金属イオンを含む塩、第IIIB族金属イオンを含む塩、第IVB族金属イオンを含む塩、第VB族金属イオンを含む塩、及び遷移金属イオンを含む塩から選ばれる1種以上の塩を用いることができる。

## 【0066】

アルカリ金属イオンとしては、Liイオン、Naイオン、Kイオン、Rbイオン、Csイオン、Frイオン等を、アルカリ土類金属イオンとしては、Beイオン、Mgイオン、Caイオン、Srイオン、Baイオン、Raイオン等を、第IIIB族金属イオンとしてはAlイオン、Gaイオン、Inイオン、Tlイオン等を、第IVB族金属イオンとしてはSnイオン、Pbイオン等を、第VB族金属イオンとしてはBiイオンなどを、遷移金属イオンとしては、Scイオン、Tiイオン、Vイオン、Crイオン、Mnイオン、Feイオン、Coイオン、Niイオン、Cuイオン、Znイオン、Yイオン、Zrイオン、Nbイオン、Moイオン、Tcイオン、Ruイオン、Rhイオン、Pdイオン、Agイオン、Cdイオン、La等のランタノイド金属のイオン、Hfイオン、Taイオン、Wイオン、Reイオン、Osイオン、Irイオン、Hgイオン、Ac等のアクチノイド金属のイオンなどを例示することができる。

## 【0067】

以上に示した無機塩のうち、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましく、特に好ましいものとして、硫酸カリウム、硫酸アンモニウム、塩化カリウム、ペルオキソ二硫酸カリウム、ペルオキソ二硫酸アンモニウム、過ヨウ素酸アンモニウム等

を挙げることができる。

【0068】

なお、2種類以上の上記無機塩を併用してもよい。また、半導体装置を作製する場合は、無機塩としてNaや重金属をできるだけ含有しないものが好ましい。NaはSiと容易に反応するため、洗浄後でもSi基板に付着・残留しやすく、また重金属も残留し易いためである。

【0069】

上記無機塩の含有量は、バリア金属膜の研磨速度向上の点から、スラリー組成物全量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。上限としては、研磨用スラリーのチクソトロピック性の発生を抑える点から、10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましい。なお2種類以上の無機塩を含有する場合、上記含有量は総和を意味する。

【0070】

シリカ研磨材としては、第1のスラリーと同様な研磨砥粒を同様な含有量で用いることができる。

【0071】

第2のスラリーは、シリカ砥粒と無機塩とを含むことによって、研磨面の傷の発生を抑えながら、バリア金属膜の研磨速度を大幅に向上させることが可能となる。これにより、バリア金属膜の研磨速度を向上させることによってバリア金属膜と配線用金属膜間の研磨速度差を小さくできるため、スループットを低下させることなく、ディッシングやエロージョンの発生を抑えることができ、良好な埋め込み配線を形成することができる。

【0072】

上記の無機塩は、水中に分散するシリカ粒子に対して凝集（フロキュレーション）作用を有し、この無機塩により凝集した凝集シリカ粒子によって機械的研磨作用が増大し、その結果、バリア金属膜の良好な研磨が行われるものと考えられる。また、この凝集は適度に弱く、比較的柔らかな凝集粒子が形成されるため、研磨面での傷の発生を抑えながら、バリア金属膜の研磨速度を向上させることができるものと思われる。



## 【0073】

以上に説明した第1又は第2のスラリーを用いたCMPによれば、高い研磨速度で、すなわち高スループットで、且つディッシングやエロージョンの発生を抑え、信頼性の高い電気的特性に優れた埋め込み配線を形成することができる。なお、第1及び第2のスラリーの主要成分である多価カルボン酸と無機塩をいずれも含有するスラリーを用いてもよい。

## 【0074】

また、第1及び第2のスラリーは、バリア金属膜の研磨速度を、好ましくは25 nm/分以上、より好ましくは30 nm/分以上、さらに好ましくは35 nm/分以上に制御できるものであることが好ましい。上限としては、特に第1の研磨方法においては、好ましくは100 nm以下、より好ましくは80 nm以下、さらに好ましくは70 nm以下に制御できるものであることが好ましい。

## 【0075】

また、第1及び第2のスラリーは、研磨工程を2段階で研磨を行う前述の第1及び第2の研磨方法に好適に用いることができるが、研磨工程を1段階で行う場合でも、研磨速度比（配線用金属/バリア金属）を調整することにより、従来の技術に比べて、高スループットで且つディッシングやエロージョンの発生を抑え、信頼性の高い電気的特性に優れた埋め込み配線を形成することができる。研磨工程を1段階で行う場合の好ましい研磨速度比（配線用金属/バリア金属）は1付近であり、具体的には0.5以上が好ましく、0.8以上がより好ましく、上限として2以下が好ましく、1.5以下がより好ましく、1.2以下がさらに好ましい。

## 【0076】

以下、第1のスラリー、第2のスラリー及び前述のアルカノールアミン含有スラリーについてさらに説明する。なお、特にことわらない限り研磨用スラリーといえはこれらの3種のスラリーをいう。

## 【0077】

第1のスラリー及び第2のスラリーでは、研磨材としてはシリカからなる研磨砥粒を研磨材主成分とすることが必要であるが、アルカノールアミン含有スラリ

ーではシリカ研磨材に限定されず、種々の研磨材が使用可能である。例えば、 $\alpha$ -アルミナや $\theta$ -アルミナ、 $\gamma$ -アルミナ、ヒュームドアルミナ等のアルミナ、ヒュームドシリカやコロイダルシリカ等のシリカ、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、セリア、及びこれらの金属酸化物研磨砥粒からなる群より選ばれる2種以上の混合物を用いることができる。中でもシリカ又はアルミナが好ましい。

## 【0078】

研磨用スラリーのpHは、研磨速度や腐食、スラリー粘度、研磨剤の分散安定性等の点から、pH4以上が好ましく、pH5以上がより好ましく、またpH9以下が好ましく、pH8以下がより好ましい。

## 【0079】

研磨用スラリーのpH調整は、公知の方法で行うことができ、例えば、研磨材を分散し且つ有機酸を溶解したスラリーに、アルカリを直接添加して行うことができる。あるいは、添加すべきアルカリの一部又は全部を有機酸のアルカリ塩と添加してもよい。使用するアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩、アンモニア、アミン等を挙げることができる。

## 【0080】

研磨用スラリーには、バリア金属膜上に形成される配線用金属膜の研磨を促進するために酸化剤を添加することが好ましい。但し、第2の研磨方法においては、第1の研磨工程で凹部以外のバリア金属膜上の配線用金属膜が完全に除去された場合、第2の研磨工程で用いる研磨用スラリーに酸化剤を含有させなくてもよい。

## 【0081】

酸化剤としては、導電性金属膜の種類や研磨精度、研磨能率を考慮して適宜、公知の水溶性の酸化剤から選択して用いることができる。例えば、重金属イオンのコンタミネーションを起こさないものとして、 $H_2O_2$ 、 $Na_2O_2$ 、 $Ba_2O_2$ 、 $(C_6H_5C)_2O_2$ 等の過酸化物、次亜塩素酸(HCLO)、過塩素酸、硝酸、オゾン水、過酢酸やニトロベンゼン等の有機過酸化物を挙げることができる。なかでも、金属成分を含有せず、有害な複生成物を発生しない過酸化水素( $H_2O_2$ )

が好ましい。研磨用スラリーに含有させる酸化剤量は、十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全量に対して 0.01 質量%以上が好ましく、0.05 質量%以上がより好ましい。ディッシングの抑制や適度な研磨速度に調整する点から、15 質量%以下が好ましく、10 質量%以下がより好ましい。なお、過酸化水素のように比較的経時的に劣化しやすい酸化剤を用いる場合は、所定の濃度の酸化剤含有溶液と、この酸化剤含有溶液を添加することにより所定の研磨用スラリーとなるような組成物を別個に調整しておき、使用直前に両者を混合してもよい。

【0082】

酸化剤の酸化を促進し、安定した研磨を行うために、プロトン供与剤として公知のカルボン酸やアミノ酸等の有機酸を添加してもよい。(2) 式又は (3) 式で示される多価カルボン酸は、このプロトン供与剤としても機能することが可能であるが、別途に異なるカルボン酸やアミノ酸等の有機酸を添加してもよい。

【0083】

カルボン酸としては、(2) 式又は (3) 式で示される多価カルボン酸以外に、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、アクリル酸、乳酸、コハク酸、ニコチン酸及びこれらの塩などが挙げられる。

【0084】

アミノ酸としては、例えば、L-グルタミン酸、D-グルタミン酸、L-グルタミン酸一塩酸塩、L-グルタミン酸ナトリウム一水和物、L-グルタミン、グルタチオン、グリシルグリシン、DL-アラニン、L-アラニン、 $\beta$ -アラニン、D-アラニン、 $\gamma$ -アラニン、 $\gamma$ -アミノ酪酸、 $\epsilon$ -アミノカプロン酸、L-アルギニン一塩酸塩、L-アスパラギン酸、L-アスパラギン酸一水和物、L-アスパラギン酸カリウム、L-アスパラギン酸カルシウム三水塩、D-アスパラギン酸、L-チトルリン、L-トリプトファン、L-スレオニン、L-アルギニン、グリシン、L-シスチン、L-システイン、L-システイン塩酸塩一水和物、L-オキシプロリン、L-イソロイシン、L-ロイシン、L-リジン一塩酸塩、DL-メチオニン、L-メチオニン、L-オルチニン塩酸塩、L-フェニルアラニン、D-フェニルグリシン、L-プロリン、L-セリン、L-チロシン、L-バリンなどが挙げられる。

## 【0085】

有機酸の含有量は、プロトン供与剤としての十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全体量に対して0.01質量%以上が好ましく、0.05質量%以上がより好ましい。ディッシングの抑制や適度な研磨速度に調整する点から、上記(2)式又は(3)式で示される多価カルボン酸を含めた含有量として、5質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましい。

## 【0086】

研磨用スラリーに酸化剤を添加する場合は、さらに酸化防止剤を添加してもよい。酸化防止剤の添加により、導電性金属膜の研磨速度の調整が容易となり、また、導電性金属膜の表面に被膜を形成することによりディッシングも抑制できる。

## 【0087】

酸化防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、ベンゾフロキサン、2, 1, 3-ベンゾチアゾール、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、カテコール、o-アミノフェノール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、メラミン、及びこれらの誘導体が挙げられる。中でもベンゾトリアゾール及びその誘導体が好ましい。ベンゾトリアゾール誘導体としては、そのベンゼン環にヒドロキシル基、メトキシやエトキシ等のアルコキシ基、アミノ基、ニトロ基、メチル基やエチル基、ブチル等のアルキル基、又は、フッ素や塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン置換基を有する置換ベンゾトリアゾールが挙げられる。また、ナフタレントリアゾールや、ナフタレンビストリアゾール、上記と同様に置換された置換ナフタレントリアゾールや、置換ナフタレンビストリアゾールを挙げることができる。

## 【0088】

このような酸化防止剤の含有量としては、十分な添加効果を得る点から、研磨用スラリー全体量に対して0.0001質量%以上が好ましく、0.001質量%以上がより好ましい。適度な研磨速度に調整する点から、5質量%以下が好ましく、2.5質量%以下がより好ましい。

## 【 0 0 8 9 】

研磨用スラリーには、その特性を損なわない範囲内で、広く一般に研磨用スラリーに添加されている分散剤、緩衝剤、粘度調整剤などの種々の添加剤を含有させてもよい。

## 【 0 0 9 0 】

研磨用スラリーの製造方法は、一般的な遊離砥粒研磨スラリー組成物の製造方法が適用できる。すなわち、分散媒に研磨材粒子を適量混合する。必要であるならば保護剤を適量混合する。この状態では、研磨材粒子表面は空気が強く吸着しているため、ぬれ性が悪く凝集状態で存在している。そこで、凝集した研磨材粒子を一次粒子の状態にするために粒子の分散を実施する。分散工程では一般的な分散方法および分散装置を使用することができる。具体的には、例えば超音波分散機、各種のビーズミル分散機、ニーダー、ボールミルなどを用いて公知の方法で実施できる。なお、(2)式又は(3)式で示される多価カルボン酸や無機塩は、シリカ粒子のフロキュレーション化を引き起こすと同時にチキソトロピック性を高める場合もあるため、良好に分散を行うためには、分散終了後に添加し、混合することが好ましい。

## 【 0 0 9 1 】

本発明におけるCMP法による研磨は、例えば次のような一般的なCMP装置を用いて行うことができる。配線用金属膜が成膜されたウェハは、スピンドルのウェハキャリアに設置される。このウェハの表面を、回転プレート（定盤）上に貼り付けられた多孔性ウレタン等よりなる研磨パッドに接触させ、研磨用スラリー供給口から研磨用スラリーを研磨パッド表面に供給しながら、ウェハと研磨パッドの両方を回転させて研磨する。必要により、パッドコンディショナーを研磨パッドの表面に接触させて、研磨パッド表面のコンディショニングを行う。

## 【 0 0 9 2 】

次に、CMPにおける研磨の終了操作について説明する。

## 【 0 0 9 3 】

第1の研磨方法における第1の研磨工程は、例えば、前述のとおり、予め求めた、研磨時間と残った配線用金属膜の面積率との関係を基にして、バリア金属膜

が露出し始めた時点から所定時間経過後に研磨を終了する。

【0094】

その他の研磨工程における研磨は例えば次のようにして終了させる。

【0095】

第1の例として、金属膜の研磨速度を予め測定しておき、所定の厚さの金属膜を除去するに必要な時間を算出し、研磨開始後、算出された時間が経過した時点から所定の時間が経過後に研磨を終了する。

【0096】

第2の例として、研磨速度を測定しながらCMPを行い、研磨速度が急激に低下し始めた時点から所定の時間が経過後に研磨を終了する。

【0097】

第3の例として、回転プレートの回転軸などに回転トルク計を設置しておき、回転軸に掛る回転トルクの変化を測定しながらCMPを行う。そして、金属膜が除去されバリア金属膜が露出したことに伴う回転トルクの変化を検出した時点から所定の時間が経過後に研磨を終了する。

【0098】

第4の例として、研磨表面に光を照射し、反射光を測定しながらCMPを行う。すなわち、配線用金属膜からバリア金属膜、絶縁膜へ研磨が進行すると、研磨表面に存在する材料が変化するため、反射光強度が変化する。この反射光強度が変化し始めた時点から所定の時間が経過後に研磨を終了する。

【0099】

また、これらの方法を適宜組み合わせることで研磨の終点を決定してもよい。

【0100】

以上に説明した本発明の金属配線形成方法において、絶縁膜としては、シリコン酸化膜、BPSSG膜、SOG膜等の絶縁膜が挙げられ、配線用金属としては、銅、銀、金、白金、チタン、タングテン、アルミニウム、これらの合金を挙げることができ、バリア金属としては、Ta、Ta<sub>2</sub>N<sub>5</sub>、Ti、TiN、W、WN、WSiN等を挙げることができる。本発明の金属配線形成方法は、特に、配線用金属膜が銅又は銅を主成分とする銅合金膜であり、バリア金属膜がTa膜又はTa

N膜である場合に好適である。

【0101】

本発明の金属配線形成方法は、従来の種々の埋め込み配線形成法に適用可能であり、例えば多層配線構造の上層配線層の形成や、デュアルダマシン配線の形成にも適用できる。

【0102】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0103】

(CMP用基板の作製)

まず、トランジスタ等の半導体素子が形成された6インチのウェハ(シリコン基板)上に(図示せず)、下層配線(図示せず)を有するシリコン酸化膜からなる下層配線層1を形成し、図1(a)に示すように、その上にシリコン窒化膜2を形成し、その上に厚さ500nm程度のシリコン酸化膜3を形成し、通常のフォトリソグラフィ工程および反応性イオンエッチング工程によりシリコン酸化膜3をパターンニングして幅0.23~10μm、深さ500nmの配線用溝および接続孔を形成した。次いで、図1(b)に示すように、スパッタリング法により厚さ50nmのTa膜(タンタル膜)4を形成し、引き続きスパッタリング法により50nm程度の銅膜を形成後、メッキ法により800nm程度の銅膜を形成した。

【0104】

また、実施例20においては、Ta膜(バリア金属膜)の研磨速度の測定を目的として、6インチのシリコン基板上にスパッタリング法によりTa膜を成膜し、この基板をCMP用基板とした。

【0105】

(CMP条件)

CMPは、スピードファム・アイペック社製372M型を使用して行った。研磨機の定盤には研磨パッド(ロデール・ニッタ社製IC 1400)を張り付けて使用した。研磨条件は、研磨荷重(研磨パッドの接触圧力):27.6kPa

、定盤回転数：55 r p m、キャリア回転数：55 r p m、スラリー研磨液供給量：100 mL／分とした。

## 【0106】

(研磨速度の測定)

ウェハ上に一定間隔に並んだ4本の針状電極を直線上に置き、外側の2探針間に一定電流を流し、内側の2探針間に生じる電位差を測定して抵抗( $R'$ )を求め、更に補正係数RCF (Resistivity Correction Factor) を乗じて表面抵抗率( $\rho s'$ )を求める。また厚みが $T$  (nm) と既知であるウェーハ膜の表面抵抗率( $\rho s$ )を求める。ここで表面抵抗率は、厚みに反比例するため、表面抵抗率が $\rho s'$ の時の厚みを $d$ とすると $d$  (nm) =  $(\rho s \times T) / \rho s'$  が成り立ち、これより厚み $d$ を算出することができ、更に研磨前後の膜厚変化量を研磨時間で割ることにより研磨速度を算出した。表面抵抗率の測定には、三菱化学社製四探針抵抗測定器(Loresta-GP)を用いた。

## 【0107】

(実施例1～6：第2の研磨方法、7ルカールミン含有スラリー)

表1に示すように、住友化学工業社製 $\theta$ アルミナ(AKP-G008)を5質量%、関東化学社製クエン酸を1.5質量%、関東化学社製 $H_2O_2$ を2.5質量%、関東化学社製トリエタノールアミンを0.01～10質量%含有し、KOHによりpHを5.5に調整した研磨用スラリー(7ルカールミン含有スラリー)を調製し、この研磨用スラリーを用いて、凹部以外の絶縁膜上の銅膜が完全に除去されるまでCMPを行った。次に、研磨用スラリーを後述の実施例21の研磨用スラリー(研磨速度比(Cu/Ta)=0.15)に切り替え、凹部を除く絶縁膜表面が完全に露出するまでCMPを行った。

## 【0108】

なお、比較例1として、トリエタノールアミンを添加しないこと以外は実施例1～6と同様にして研磨用スラリーを作製し、1段階でCMPを行った。

## 【0109】

結果を表1に示す。表1から明らかなとおり、トリエタノールアミンを添加することにより、Ta膜の研磨速度が著しく低下した。また、実施例の基板の断面



をSEMにより観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていることが確認できた。

## 【0110】

(実施例7、8：第2の研磨方法、アルコールアミン含有スラリー)

表1に示すように、トリエタノールアミンをジエタノールアミン又はエタノールアミンに代えた以外は、実施例3と同様な研磨用スラリーを調製し、同様なCMPを行った。

## 【0111】

結果を表1に示す。表1から明らかなとおり、ジエタノールアミン又はエタノールアミンを添加することによっても、Ta膜の研磨速度が著しく低下した。基板の断面をSEMにより観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていることが確認できた。

## 【0112】

(実施例9：第2の研磨方法、アルコールアミン含有スラリー)

表1の実施例9に示すように、研磨砥粒としてアルミナをトクヤマ社製ヒュームドシリカQs-9に代えた以外は、実施例3と同様な研磨用スラリーを調製し、同様なCMPを行った。

## 【0113】

結果を表1に示す。表1より明らかなとおり、研磨砥粒がシリカの場合も、トリエタノールアミンを添加することにより、Ta膜の研磨速度が著しく低下していた。基板の断面をSEMにより観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていることが確認できた。

## 【0114】

(実施例10～13：第2の研磨方法、アルコールアミン含有スラリー)

クエン酸を実施例10～13に示した有機酸に代えた以外は、実施例3と同様な研磨用スラリーを調製し、同様なCMPを行った。

## 【0115】

結果を表1に示す。表1から明らかなとおり、クエン酸以外の種々の有機酸を用いた場合も、トリエタノールアミンを添加することにより、Ta膜の研磨速度

が著しく低下した。基板の断面をSEMにより観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていることが確認できた。

【0116】

【表1】

(表1)

	研摩砥粒 (質量%)	有機酸 (質量%)	アルカノールアミン (質量%)	Ta研摩速度 (nm/分)
実施例 1	アルミナ (5)	クエン酸 (1.5)	トリエタノールアミン (0.01)	9.75
実施例 2	アルミナ (5)	クエン酸 (1.5)	トリエタノールアミン (0.50)	4.67
実施例 3	アルミナ (5)	クエン酸 (1.5)	トリエタノールアミン (1.00)	3.48
実施例 4	アルミナ (5)	クエン酸 (1.5)	トリエタノールアミン (2.00)	2.11
実施例 5	アルミナ (5)	クエン酸 (1.5)	トリエタノールアミン (5.00)	1.02
実施例 6	アルミナ (5)	クエン酸 (1.5)	トリエタノールアミン (10.00)	0.53
実施例 7	アルミナ (5)	クエン酸 (1.5)	ジエタノールアミン (1.00)	3.12
実施例 8	アルミナ (5)	クエン酸 (1.5)	エタノールアミン (1.00)	1.89
実施例 9	シリカ (5)	クエン酸 (1.5)	トリエタノールアミン (1.00)	2.11
実施例 10	アルミナ (5)	グルタル酸 (1.5)	トリエタノールアミン (1.00)	3.69
実施例 11	アルミナ (5)	酒石酸 (1.5)	トリエタノールアミン (1.00)	3.45
実施例 12	アルミナ (5)	リンゴ酸 (1.5)	トリエタノールアミン (1.00)	3.53
実施例 13	アルミナ (5)	グリシン (1.5)	トリエタノールアミン (1.00)	3.73
比較例 1	アルミナ (5)	クエン酸 (1.5)	なし	16.18

(実施例14～19：第2の研摩方法、アルカノールアミン含有スラリー)

有機酸として、0.16質量%のグルタル酸、1.5質量%のクエン酸および0.3質量%のグリシンからなる混合酸を用い、酸化防止剤として0.005質

量%のベンゾトリアゾールを添加した以外は、実施例 1 ～ 6 と同様な研磨用スラリーを調製し、同様なCMPを行った。

【 0 1 1 7 】

なお、比較例 2 として、アルカノールアミンを含有しないこと以外は、実施例 1 4 ～ 1 9 と同様な研磨用スラリーを調製し、1 段階でCMPを行った。

【 0 1 1 8 】

結果を表 2 に示す。表 2 から明らかなとおり、T a 膜の研磨速度が著しく低下し、T a 膜の研磨速度に対する銅膜の研磨速度の比は著しく向上した。すなわち、トリエタノールアミンを添加することにより、銅膜の研磨選択性が向上することが判った。実施例の基板の断面をSEMにより観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていることが確認できた。

【 0 1 1 9 】

【表 2】

(表 2)

	研磨電粒 (質量%)	有機酸 (質量%)	酸化防止剤 (質量%)	アルカノールアミン (質量%)	Ta 研磨速度 (nm/分)	Cu 研磨速度 (nm/分)	Cu 研磨速度 /Ta 研磨速度
実施例 14	アルミナ (5)	混合酸 (1.96)	ベンゾトリアゾール (0.005)	トリエタノールアミン (0.01)	9.89	1040.5	105
実施例 15	アルミナ (5)	混合酸 (1.96)	ベンゾトリアゾール (0.005)	トリエタノールアミン (0.50)	4.55	1013.2	223
実施例 16	アルミナ (5)	混合酸 (1.96)	ベンゾトリアゾール (0.005)	トリエタノールアミン (1.00)	3.48	911.1	262
実施例 17	アルミナ (5)	混合酸 (1.96)	ベンゾトリアゾール (0.005)	トリエタノールアミン (2.00)	2.05	808.8	395
実施例 18	アルミナ (5)	混合酸 (1.96)	ベンゾトリアゾール (0.005)	トリエタノールアミン (5.00)	1.03	543.7	528
実施例 19	アルミナ (5)	混合酸 (1.96)	ベンゾトリアゾール (0.005)	トリエタノールアミン (10.00)	0.47	387.6	825
比較例 2	アルミナ (5)	混合酸 (1.96)	ベンゾトリアゾール (0.005)	なし	15.32	1060.8	69

(実施例 20 : 第 1 のスラリーによる Ta 膜の研磨)

研磨用スラリー中の(2)式又は(3)式で示される多価カルボン酸の効果を示すために、6インチのシリコン基板上にスパッタリング法により堆積させたTa膜に対して表3～5に示す種々の研磨用スラリーを用いてCMPを行い、それぞれの研磨速度を測定した。なお、シリカ研磨材はトクヤマ社製のヒュームドシリカQs-9を用い、スラリーNo.1は比較のため多価カルボン酸を含有していない例である。表3は、多価カルボン酸としてグルタル酸を用い、その含有量が異なる種々の研磨用スラリーを用いた結果を示す。表4は、多価カルボン酸としてグルタル酸を用い、pHやpH調整剤が異なる種々の研磨用スラリーを用いた結果を示す。表5は、種々の多価カルボン酸を含有する研磨用スラリーを用いた結果を示す。

## 【0120】

表3から明かなように、グルタル酸を添加することによりTa膜の研磨速度が著しく向上し、グルタル酸の添加量(含有量)が増大することにより研磨速度は増加している。

## 【0121】

また、研磨用スラリーの色もグルタル酸の添加により半透明から白濁した。これは、凝集により粒径の大きい粒子が形成され散乱強度が増大したことを示している。これらより、多価カルボン酸の添加によって、溶液中のイオン強度が増加し電気二重層が圧迫され、粒子間に働く電氣的反発力が減少するとともに、一分子中に2以上のカルボキシル基を有する多価カルボン酸とシリカ粒子との相互作用により凝集化(フロキュレーション化)が起こり、この凝集化により適度に柔らかく凝集したシリカ粒子が研磨材粒子として作用し機械的研磨作用が増大したためTa膜の研磨速度が向上したものと考えられる。

## 【0122】

表3及び表4に示すように、研磨用スラリーのpHが4.5～6.5の範囲で変化しても高い研磨速度で研磨できた。また表4に示す結果から、pH調整剤をKOHからNH<sub>4</sub>OHに代えても同様に高い研磨速度を示した。

## 【0123】

表5に示す結果から、グルタル酸の他、(2)式又は(3)式で示される特定

の構造を有する多価カルボン酸であれば、Ta膜の研磨速度を向上できることがわかる。また、表中に示したいずれのカルボン酸を含有する場合でも添加により研磨用スラリーの色が半透明から白濁した。

【0124】

【表3】

表3

スラリー No.	研磨材 (含有量/wt%)	カルボン酸 (含有量/wt%)	pH調整剤	pH	Ta 研磨速度 (nm/分)
1	ヒュームドシリカ (5wt%)	—	KOH	6.5	12.1
2	ヒュームドシリカ (5wt%)	グルタル酸 (0.02)	KOH	6.5	29.2
3	ヒュームドシリカ (5wt%)	グルタル酸 (0.04)	KOH	6.5	29.3
4	ヒュームドシリカ (5wt%)	グルタル酸 (0.08)	KOH	6.5	42.3
5	ヒュームドシリカ (5wt%)	グルタル酸 (0.16)	KOH	6.5	46.5
6	ヒュームドシリカ (5wt%)	グルタル酸 (0.27)	KOH	6.5	56.5

【0125】

【表4】

表4

スラリー No.	研磨材 (含有量/wt%)	カルボン酸 (含有量/wt%)	pH調整剤	pH	Ta 研磨速度 (nm/分)
7	ヒュームドシリカ (5wt%)	グルタル酸 (0.16)	KOH	4.5	51.2
8	ヒュームドシリカ (5wt%)	グルタル酸 (0.16)	KOH	5.0	52.5
9	ヒュームドシリカ (5wt%)	グルタル酸 (0.16)	KOH	5.5	50
10	ヒュームドシリカ (5wt%)	グルタル酸 (0.16)	NH4OH	4.5	50.9
11	ヒュームドシリカ (5wt%)	グルタル酸 (0.16)	NH4OH	5.0	52.1
12	ヒュームドシリカ (5wt%)	グルタル酸 (0.16)	NH4OH	5.5	49.3

【0126】

【表 5】

表 5

スラリー No.	研磨材 (含有量/wt %)	カルボン酸 (含有量/wt %)	pH調整剤	pH	Ta 研磨速度 (nm/分)
13	ヒュームドシリカ (5wt%)	リンゴ酸 (0.536)	KOH	5.5	58.8
14	ヒュームドシリカ (5wt%)	酒石酸 (0.6)	KOH	5.5	36.1
15	ヒュームドシリカ (5wt%)	マレイン酸 (0.46)	KOH	5.5	36.2
16	ヒュームドシリカ (5wt%)	マロン酸 (0.416)	KOH	5.5	46.9
17	ヒュームドシリカ (5wt%)	シュウ酸 (0.36)	KOH	5.5	48.2
18	ヒュームドシリカ (5wt%)	クエン酸 (0.33)	KOH	6.5	97.1

(実施例 2 1 : 第 1 のスラリーによる 1 段階研磨)

表 6 に示す種々の研磨用スラリーを調製し、これらの研磨用スラリーを用いて、凹部を除く絶縁膜表面が完全に露出するまで 1 段階で CMP を行い、銅膜、Ta 膜、シリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$  絶縁膜) に対してそれぞれ研磨速度を測定した。

【0 1 2 7】

この結果から、(2) 式又は (3) 式で示される多価カルボン酸単独或いはそれらの混合物と、酸化剤 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )、酸化防止剤 (ベンゾトリアゾール (BTA)) の組成比によって、Ta 膜と銅膜間の研磨速度比を調整することができることがわかる。従来は、銅膜の研磨速度を低下させることによって研磨速度比を調整していたのに対して、本発明では Ta 膜の研磨速度を向上させることによって研磨速度を調整 (研磨速度差を小さく) できるため、スループットを大幅に向上することができる。

【0 1 2 8】

また、基板の断面を SEM により観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていることが確認できた。このことは、銅膜と Ta 膜間の研磨速度差が適度に小さいため銅膜が過剰に研磨されることがなく、また、絶縁膜の研磨速度が十分に低いため絶縁膜が十分にストッパーとして働き、ディッシングやエロージョンの発生が防止されたことを示している。また、研磨面を SEM により観察したところ、問題となるような傷の発生は見受けられなかった。

【0 1 2 9】

【表 6】

表 6

スラリー No.	研磨材 (含有量/wt %)	カルボン酸 (含有量/wt %)	酸化防止剤 (含有量/wt %)	酸化剤 (含有量/wt %)	pH調整剤	pH	Ta 研磨速度 (nm/分)	Cu 研磨速度 (nm/分)	SiO <sub>2</sub> 研磨速度 (nm/分)
19	ヒュームドシリカ (8wt%)	グルタル酸(0.16)	BTA(0.005)	H2O2(0.093)	KOH	4.5	45.3	50.3	2.0
20	ヒュームドシリカ (8wt%)	GLU(0.16)+QUE(0.05) *	BTA(0.005)	H2O2(1.53)	KOH	6.0	37	80.2	2.0
21	ヒュームドシリカ (8wt%)	クエン酸(0.05)	BTA(0.005)	H2O2(1.53)	KOH	6.0	47	55.6	2.0

\* GLU : グルタル酸, QUE : クエン酸

(実施例 2 2 ~ 2 9 : 第 2 のスラリーによる 1 段階研磨)



トクヤマ社製のヒュームドシリカ Q s - 9 を 5 質量%、関東化学社製の硫酸カリウムを 0. 1 ~ 3 質量%を含む pH 4. 5 の研磨用スラリーを調製した。この研磨用スラリーを用いて、凹部を除く絶縁膜表面が完全に露出するまで 1 段階で CMP を行い、銅膜および T a 膜の研磨速度を測定した。結果を表 7 に示す。

## 【 0 1 3 0 】

表 7 から明かなように、硫酸カリウムを添加することにより、銅膜の研磨速度を低下させることなく、T a 膜の研磨速度を著しく増加でき、硫酸カリウムの添加量（含有量）を増大することによりタンタルの研磨速度を増大させることができた。

## 【 0 1 3 1 】

また、研磨用スラリーの色も硫酸カリウムの添加により半透明から白濁した。これは、凝集により粒径の大きい粒子が形成され散乱強度が増大したことを示している。このことから、無機塩の添加によって、溶液中のイオン強度が増加し電気二重層が圧迫され、ヒュームドシリカの粒子間に働く電氣的反発力が減少するとともに、無機塩とシリカ粒子との相互作用により凝集化（フロキュレーション化）が起こり、この凝集化により適度に柔らかく凝集したシリカ粒子が研磨材粒子として作用し機械的研磨作用が増大したため T a 膜の研磨速度が向上したものと考えられる。

## 【 0 1 3 2 】

【表 7】

( 表 7 )

	硫酸カリウム (質量%)	T a 研磨速度 (nm/分)	C u 研磨速度 (nm/分)
比較例 3	0	25.7	8.1
実施例 22	0.10	32.1	測定せず
実施例 23	0.25	39.9	測定せず
実施例 24	0.50	50.3	測定せず
実施例 25	0.75	58.5	測定せず
実施例 26	1.00	67.2	9.8
実施例 27	2.00	97.1	測定せず
実施例 28	2.50	105.1	測定せず
実施例 29	3.00	109.2	11.8

(実施例 30、31：第2のスラリーによる1段階研磨)

硫酸カリウムに代えて硫酸アンモニウム及び塩化カリウムを用いた以外は、それぞれ実施例 26 及び実施例 29 と同様にして研磨用スラリーを調製し、同様に CMP を行い、研磨速度を測定した。結果を表 8 に示す。

【0133】

表 8 から明らかなおとおり、硫酸カリウム以外の無機塩として硫酸アンモニウム及び塩化カリウムを添加した場合も、T a 膜の研磨速度が上昇した。

【0134】

【表 8】

( 表 8 )

	無機酸塩	無機酸塩濃度 (質量%)	T a 研磨速度 (nm/分)	C u 研磨速度 (nm/分)
実施例 30	硫酸アンモニウム	1. 0	59. 1	9. 6
実施例 31	塩化カリウム	3. 0	102. 1	11. 1

(実施例 3 2 ~ 3 7 : 第 2 のスラリーによる 1 段階研磨)

硫酸カリウムに代えて、表 9 に示す酸化作用を有する種々の無機塩を含有する  
 以外は実施例 2 4、2 6 又は 2 7 と同様な研磨用スラリーを調製し、同様な CM

Pを行った。なお、比較のため、実施例 3 7 では酸化作用のない無機塩である硫酸カリウムと 2. 5 質量%の過酸化水素とを含有する研磨用スラリーを調製し、その結果を実施例 2 6 の結果とともに表中に記載した。

【0 1 3 5】

表 9 に示されているように、酸化作用を有する無機塩を添加した場合も、タンタルの研磨速度が上昇した。さらに、無機塩の酸化作用により、実施例 2 6 と比較して、銅の研磨速度が著しく上昇した。また、実施例 3 7 と比較すると、酸化作用を有する無機塩を添加することにより、過酸化水素を含有する場合と同程度にまで、銅の研磨速度が上昇していることがわかる。

【0 1 3 6】

【表 9】

( 表 9 )

	無機酸塩	無機酸塩濃度 (質量%)	過酸化水素 (質量%)	T a 研磨速度 (nm/分)	C u 研磨速度 (nm/分)
実施例 32	ペルオキシ二硫酸カリウム	0.5	0	50.5	247.8
実施例 33	ペルオキシ二硫酸カリウム	1.0	0	71.2	468.6
実施例 34	ペルオキシ二硫酸カリウム	2.0	0	79.8	623.2
実施例 35	ペルオキシ二硫酸アンモニウム	1.0	0	68.3	480.3
実施例 36	過ヨウ素酸アンモニウム	1.0	0	69.5	470.0
実施例 37	硫酸カリウム	1.0	2.5	70.8	472.2
実施例 26	硫酸カリウム	1.0	0	67.2	9.8

(実施例 38～41 : 第2のスラリーによる1段階研磨)

表 10 に示すように、硫酸カリウム、関東化学社製の過酸化水素、関東化学社製のシュウ酸またはリンゴ酸、関東化学社製のベンゾトリアゾールを含有する研磨用スラリーを調製し、これらの研磨用スラリーを用いて 1 段階で CMP を行った。研磨速度の測定結果を表 10 に示す。

【0137】

表 10 から、有機酸や酸化剤の濃度を変化させることにより、タンタルの研磨速度を維持したまま銅の研磨速度を変化させる、すなわち、タンタルの研磨速度を維持したまま、銅／タンタル研磨速度比を制御できることがわかる。

【0138】

また、基板断面を SEM 観察したところ、ディッシング及びエロージョンが抑制されていた。また、研磨面を SEM により観察したところ、問題となるような傷は発生していなかった。

【0139】

【表 1 0】

( 表 1 0 )

	硫酸カリウム (質量%)	過酸化水素 (質量%)	有機酸	有機酸濃度 (質量%)	ベンゾトリアゾール (質量%)	Ta 研磨速度 (nm/分)	Cu 研磨速度 (nm/分)
実施例 38	1. 0	2. 5	シュウ酸	0. 1	0. 0 0 1	6 5. 2	2 9. 8
実施例 39	1. 0	2. 5	リンゴ酸	0. 0 2	0. 0 0 5	6 4. 0	3 8. 1
実施例 40	1. 0	2. 5	リンゴ酸	0. 0 3	0. 0 0 5	6 4. 3	6 5. 2
実施例 41	1. 0	2. 5	リンゴ酸	0. 0 4	0. 0 0 5	6 4. 7	1 0 0. 5

(実施例 4 2 及び 4 3 : 第 2 のスラリーによる 1 段階研磨)

表 1 1 に示す組成の研磨用スラリーを調製し、この研磨用スラリーを用いて同様に 1 段階で CMP を行った。その際の研磨速度の測定結果を表 1 1 に示す。

【 0 1 4 0 】

この結果をみると、ペルオキソ二硫酸カリウムの一部を硫酸カリウムに置き換えることにより、T a 膜の研磨速度を維持したまま銅の研磨速度が低下している。このことから、酸化剤を用いなくても、無機塩の組み合わせにより、銅と T a 膜との研磨速度比が調整できることがわかる。

【 0 1 4 1 】



【表 1 1】

( 表 1 1 )

	硫酸カリウム (質量%)	ペルオキシ 二硫酸カリ ウム (質量%)	過酸化水素 (質量%)	有機酸	有機酸濃度 (質量%)	ベンゾトリ アゾール (質量%)	T a 研磨速度 (nm/分)	C u 研磨速度 (nm/分)
実施例 42	0	0. 5	0	リンゴ酸	0. 15	0. 005	47. 5	128. 3
実施例 43	0. 25	0. 25	0	リンゴ酸	0. 15	0. 005	48. 1	71. 2

(実施例 4 4 : 第 1 の研磨方法)

第 1 の研磨工程では、トリエタノールアミンを含有する実施例 1 8 の研磨用スラリーを用いて CMP を行い、凹部を除く絶縁膜上に、凹部を除く基板表面の約 1 5 % の面積分の銅膜が残った時点で研磨を停止した。

【 0 1 4 2 】

次に、第 2 の研磨工程として、実施例 2 1 で用いたスラリー No. 2 0 の研磨用スラリーを用いて、凹部を除く絶縁膜表面が完全に露出するまで CMP を行った。なお表 6 から、この研磨用スラリーの研磨速度比 ( Cu / Ta / 酸化シリコン ) は 2 . 2 / 1 / 0 . 0 5 である。

【 0 1 4 3 】

研磨後の基板断面を SEM により観察したところ、ディッシング及びエロージョンはほぼ完全に防止されていた。また、研磨面を SEM により観察したところ、問題となるような傷は発生していなかった。

【 0 1 4 4 】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、ディッシングやエロージョンの発生を抑え、配線抵抗のバラツキが小さく、信頼性が高い埋め込み配線の形成が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

従来の金属配線形成方法を説明するための工程断面図である。

【図 2】

従来の金属配線形成方法により埋め込み銅配線を形成した場合の配線部の断面の形状を示す図である。

【図 3】

本発明の金属配線形成方法を説明するための埋め込み配線層の断面図である。

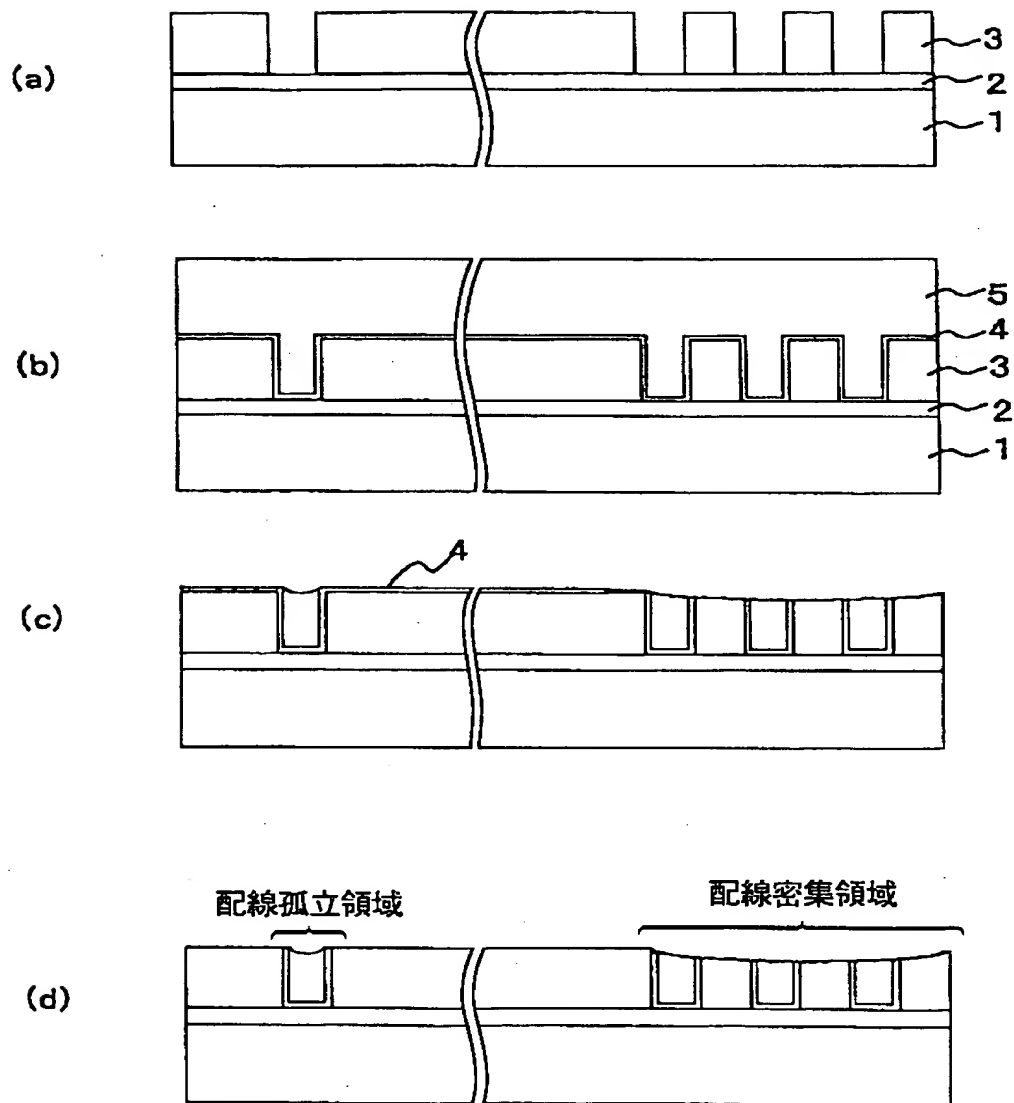
【符号の説明】

- 1 下層配線層
- 2 シリコン窒化膜
- 3 シリコン酸化膜

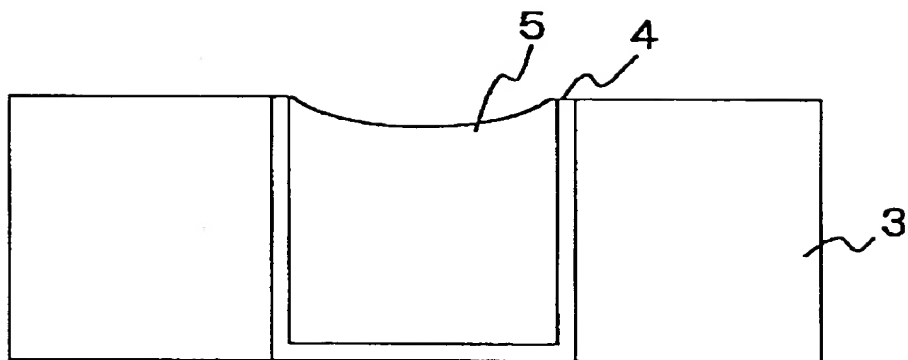
- 4 バリア金属膜
- 5 銅膜
- 2 3 絶縁膜
- 2 4 バリア金属膜
- 2 5 配線用金属膜

【書類名】 図面

【図 1】

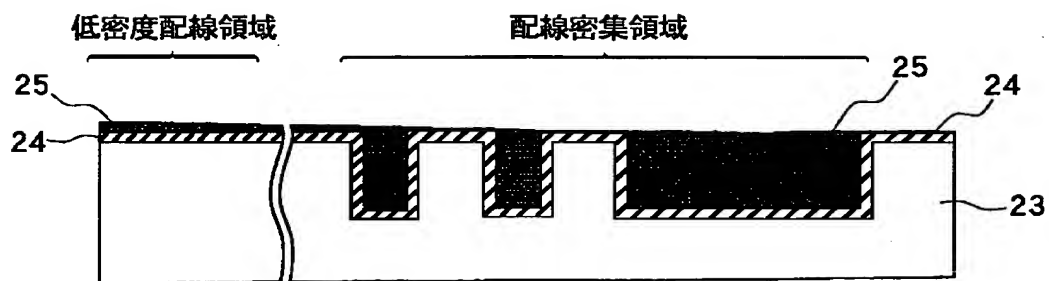


【図 2】

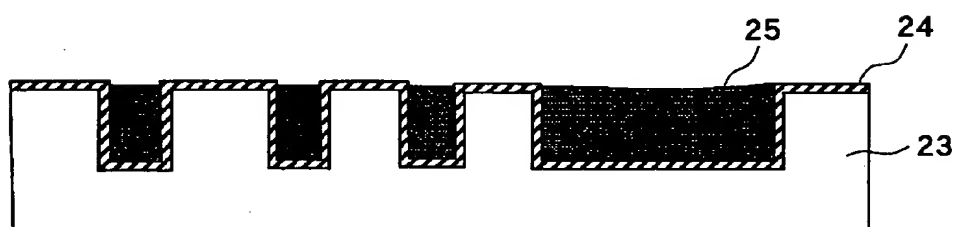


【図 3】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ディッシングやエロージョンの発生を抑え、配線抵抗のバラツキが小さく、信頼性が高い埋め込み配線の形成を可能とする金属配線形成方法を提供する。

【解決手段】 基板上に形成された絶縁膜に凹部を形成する工程と、該絶縁膜上にバリア金属膜を形成する工程と、前記凹部を埋め込むように全面に配線用金属膜を形成する工程と、この基板表面を化学的機械的研磨法により研磨する工程を有する金属配線形成方法において、前記研磨工程では、配線用金属膜が前記凹部以外の表面上に部分的に残るように研磨する第 1 の研磨工程と、バリア金属に対する配線用金属の研磨速度比が 1 以上 3 以下となる研磨用スラリーを用いて前記凹部以外の絶縁膜表面がほぼ完全に露出するまで研磨する第 2 の研磨工程を実施する。

【選択図】 図 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004237]

1. 変更年月日	1990年 8月29日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝五丁目7番1号
氏 名	日本電気株式会社